

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 juin 2003 (12.06.2003)

PCT
WO 03/048169 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C07F 7/18,
7/12, 7/14

(74) Mandataire : TROLLIET, Maurice; Rhodia Services,
Direction de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches
de Lyon B.P. 62, F-69192 Saint-Fons Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/04204

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :
6 décembre 2002 (06.12.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/15768 6 décembre 2001 (06.12.2001) FR
02/10145 9 août 2002 (09.08.2002) FR

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR),
brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse le Gallo,
F-92512 Boulogne-Billancourt (FR).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
requises

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GUEN-
NOUNI, Nathalie [FR/FR]; La Clairière, 5, rue de la
Fondation Dorothee Petit, F-69540 Irigny (FR). PEVERE,
Virginie [FR/FR]; 37, rue Bataille, F-69008 Lyon (FR).
VUGIN, Bernard [FR/FR]; 17, impasse des Framboisiers,
F-69930 Chaponost (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR OBTAINING POLYSULPHUR MONOORGANOXYLSILANES

(54) Titre : aROCEDE D'OBTENTION DE MONOORGANOXYLSILANES POLYSULFURES.

(57) Abstract: The invention concerns the preparation of sulphur-containing organosilicic compounds of general formula (I) wherein, for example: R¹ = C₁-C₁₅ alkyl; R² and R³ = C₁-C₆ alkyl; x in a mean number ranging from 1.5/0.1 to 570/1. Said preparation is carried out by performing successively the following steps (a), (b) and (c): (a) hydrosilylation of the type: R¹R²Si-Hal + CH₂=CH-CH₂-Hal → Hal-R¹R²Si-(CH₂)₃-Hal; (b) alcoholysis of the type: Hal-R¹R²Si-(CH₂)₃-Hal + R¹-OH → R¹O-R¹R²Si-(CH₂)₃-Hal; (c) sulphidization of the type: R¹O-R¹R²Si-(CH₂)₃-Hal + M₂S₈ → compound of formula (I); with Hal = a halogen atom and M = alkali metal.

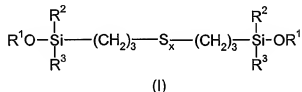
(57) Abrégé : La présente invention concerne la préparation de composés organosiliciques contenant du soufre de formule générale (I) où, par exemple : R¹₂ = alkyle C₁-C₁₅ ; R²₂ et R³₂ = alkyle C₁-C₆ ; x est un nombre moyen allant de 1,5 + 0,1 à 5 + 0,1. Cette préparation est réalisée en enchaînement les étapes (a), (b) et (c) suivantes : (a) hydrosilylation du type : R¹R²R³Si-Hal + CH₂=CH-CH₂-Hal → Hal-R¹R²R³Si-(CH₂)₃-Hal; (b) alcoololyse du type : Hal-R¹R²R³Si-(CH₂)₃-Hal + R¹-OH → R¹O-R¹R²R³Si-(CH₂)₃-Hal; (c) sulfuration du type : R¹O-R¹R²R³Si-(CH₂)₃-Hal + M₂S₈ → composé de formule (I) ; avec Hal = un atome d'halogène et M = métal alcalin.

WO 03/048169 A1

PROCÉDÉ D'OBTENTION DE MONOORGANOXYLSILANES POLYSULFURÉS

La présente invention concerne une nouvelle voie de synthèse de monoorganoxy-silanes polysulfurés qui est effectuée à partir de matières premières qui sont des produits disponibles à l'échelle industrielle, sans formation de produits secondaires nuisibles et avec un déroulement pratiquement quantitatif des différentes étapes constitutives de cette nouvelle voie de synthèse.

Plus précisément, il s'agit d'un procédé de préparation de composés organosiliciques contenant du soufre, répondant à la formule générale :



10

dans laquelle :

- les symboles R^1 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 15 atomes de carbone et un radical alkoxyalkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 8 atomes de carbone ;
- les symboles R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone et un radical phényle ; et
- x est un nombre, entier ou fractionnaire, allant de $1,5 \pm 0,1$ à $5 \pm 0,1$.

20

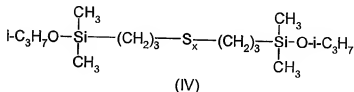
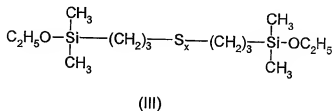
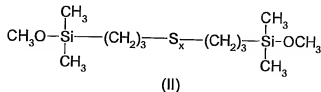
Dans la formule (I) précédente, les radicaux R^1 préférés sont choisis parmi les radicaux : méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, CH_3OCH_2 , $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$ et $\text{CH}_3\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$; de manière plus préférée, les radicaux R^1 sont choisis parmi les radicaux : méthyle, éthyle, n-propyle et isopropyle.

25

Les radicaux R^2 et R^3 préférés sont choisis parmi les radicaux : méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, n-hexyle et phényle ; de manière plus préférée, les radicaux R^2 et R^3 sont des méthyles.

Le nombre x , entier ou fractionnaire, va de préférence de $3 \pm 0,1$ à $5 \pm 0,1$, et de manière plus préférée de $3,5 \pm 0,1$ à $4,5 \pm 0,1$.

Les monoorganoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (I) qui sont spécialement visés par la présente invention, sont ceux de formule :



5

dans lesquelles le symbole x est un nombre entier ou fractionnaire allant de $1,5 \pm 0,1$ à $5 \pm 0,1$, de préférence de $3 \pm 0,1$ à $5 \pm 0,1$, et de manière plus préférée de $3,5 \pm 0,1$ à $4,5 \pm 0,1$.

10 Dans le présent mémoire, on précisera que le symbole x des formules (I), (II), (III) et (IV) est un nombre, entier ou fractionnaire, qui représente le nombre d'atomes de soufre présents dans une molécule de formule (I), (II), (III) et (IV).

En pratique ce nombre est la moyenne du nombre d'atomes de soufre par molécule de composé considéré, dans la mesure où la voie de synthèse choisie donne naissance à un mélange de produits polysulfurés ayant chacun un nombre d'atomes de soufre différent. Les monoorganoxysilanes polysulfurés synthétisés sont en fait constitués d'une distribution de polysulfures, allant du monosulfure à des polysulfures plus lourds (comme par exemple $\text{S}_{\geq 5}$), centrée sur une valeur moyenne en mole (valeur du symbole x) se situant dans les domaines général (x allant de $1,5 \pm 0,1$ à $5 \pm 0,1$), préférentiel (x allant de $3 \pm 0,1$ à $5 \pm 0,1$) et plus préférentiel (x allant de $3,5 \pm 0,1$ à $4,5 \pm 0,1$) mentionnés supra.

20

On sait qu'il est possible de préparer des polysulfures de bis-(trialkoxysilylalkyle) à partir des halogénures de trialkoxysilylalkyles correspondants par quatre procédés généraux de polysulfuration :

- 5 - le premier comporte la réaction des halogénures de trialkoxysilylalkyles avec le produit de réaction à l'ammoniac NH_3 ou d'une amine primaire ou secondaire avec H_2S et du soufre élémentaire, en opérant sous pression autogène à une température allant de 0°C à 175°C , en présence éventuellement d'un solvant organique polaire (ou non polaire) inerte (cf. en particulier US-A-4.125.552) ;
- 10 - le second comporte la réaction d'un mélange à base de soufre élémentaire et d'halogénure de trialkoxysilylalkyle avec le produit de réaction de H_2S avec une solution d'un alkoxyde métallique, en opérant à une température allant de 25°C à la température de reflux de milieu réactionnel (cf. en particulier US-A-5.489.701) ;
- 15 - le troisième comporte la réaction des halogénures de trialkoxysilylalkyles avec des polysulfures de métaux alcalins anhydres, en opérant à une température allant de 40°C à la température d'ébullition du mélange, en présence éventuellement d'un solvant organique polaire (ou non polaire) inerte (cf. en particulier US-A-5.859.275) ;
- 20 - le quatrième comporte la réaction des halogénures de trialkoxysilylalkyles avec du soufre élémentaire et un métal alcalin, en opérant à une température allant de 60°C à 100°C , en présence éventuellement d'un solvant organique aprotique (cf. en particulier US-A-6.066.752).

De leur côté, les halogénures de trialkoxysilylalkyles sont obtenus par
25 alcoolyse de la manière usuelle à partir des halogénures de trihalogénosilylalkyles correspondants.

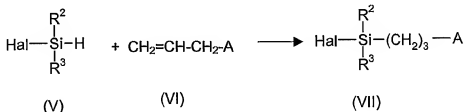
Il est à noter que dans les documents précités de l'art antérieur, on ne trouve aucune information précise relative à la préparation des polysulfures de bis-(monoalkoxysilylalkyle). Il est à noter encore que les documents précités ne
30 donnent aucune information relative à la préparation des halogénures d'halogénosilylalkyles en général, qui sont les composés précurseurs soumis à la réaction d'alcoolyse mentionnée précédemment. Or la production de ces matières premières (halogénures d'halogénosilylalkyles) est une étape importante qui est

de nature à déterminer l'intérêt économique de la voie de synthèse globale aboutissant à la préparation des polysulfures de bis-(trialcoxysilylalkyle) et en particulier à celle des polysulfures de bis-(**monoorganoxysilylalkyle**) de formule (I) qui sont visés dans la présente invention.

- 5 Proposer une nouvelle voie de synthèse performante pour accéder aux polysulfures de bis-(monoorganoxysilylalkyle) :
- parce qu'elle met en œuvre des halogénures de monohalogénosilylalkyles précurseurs dont l'accessibilité industrielle et le prix sont très intéressants sur le plan de la rentabilité industrielle,
 - 10 - parce qu'elle comporte un enchaînement d'étapes, et c'est le cas en particulier pour l'étape de polysulfuration, qui se dérouleront quasi quantitativement, sans faire appel à des réactifs et/ou sans formation de produits secondaires qui sont des composés toxiques ou polluants pour l'environnement (comme H₂S et les métaux alcalins dans le cas de l'étape de polysulfuration),
 - 15 tel est l'un des buts essentiels de la présente invention.

Le procédé selon la présente invention, pour la préparation des monoorganoxysilanes polysulfurés [ou polysulfure de bis-(monoorganoxysilylpropyle)] de formule (I) est caractérisé en ce qu'il consiste à enchaîner les étapes (a), (b) et (c) suivantes :

- 20 ▪ étape (a) qui se déroule selon l'équation :

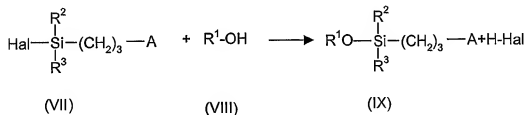


où :

- le symbole Hal représente un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iode, l'atome de chlore étant préféré,
- 25 - les symboles R² et R³ sont tels que définis supra,
- A représente un groupe amovible choisi parmi : soit un atome d'halogène Hal appartenant aux atomes de chlore, brome et iode, l'atome de chlore étant préféré ; soit un radical para-R⁰-C₆H₄-SO₂-O- où R⁰ est un radical alkyle, linéaire ou ramifié en C1-C4, le radical tosylate para-CH₃-C₆H₄-SO₂-O- étant

préféré ; soit un radical R^0-SO_2-O- où R^0 est tel que défini ci-avant, le radical mésylate CH_3-SO_2-O- étant préféré ; soit un radical $R^0-CO-O-$ où R^0 est tel que défini ci-avant, le radical acétate $CH_3-CO-O-$ étant préféré,

- la réaction est réalisée :
 - 5 • en faisant réagir à une température allant de $-10^\circ C$ à $200^\circ C$ une mole du diorganohalogénosilane de formule (V) avec une quantité molaire stœchiométrique ou différente de la stœchiométrie du dérivé d'allyle de formule (VI) en opérant, en milieu homogène ou hétérogène, en présence d'un initiateur consistant :
 - 10 - soit dans un activateur catalytique consistant dans : (i) au moins un catalyseur comprenant au moins un métal de transition ou un dérivé dudit métal, pris dans le groupe formé par Co, Ru, Rh, Pd, Ir et Pt ; et éventuellement (2i) au moins un promoteur de réaction d'hydrosilylation,
 - 15 - soit dans un activateur photochimique, consistant en particulier dans un rayonnement ultraviolet approprié ou dans un rayonnement ionisant approprié,
 - et éventuellement en isolant le dérivé de diorganohalogénosilylpropyle de formule (VII) formé ;
 - 20 ▪ étape (b) qui se déroule selon l'équation :



où :

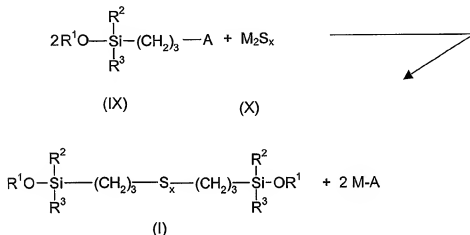
- les symboles R^1 , R^2 , R^3 , Hal et A sont tels que définis supra,
- la réaction est réalisée :
 - 25 • en faisant réagir à une température allant de $-20^\circ C$ à $200^\circ C$ soit le milieu réactionnel obtenu à l'issue de l'étape (a), soit le dérivé de diorganohalogénosilylpropyle de formule (VII) pris isolément après séparation dudit milieu, avec l'acool de formule (VIII), en utilisant au moins une mole d'alcool de formule (VIII) par mole du réactif de

6

formule (VII), et en opérant éventuellement en présence d'une base et/ou d'un solvant organique,

- et éventuellement en isolant le dérivé de monoorganoxydiorganosilylpropyle de formule (IX) formé ;

5 ▪ étape (c) qui se déroule selon l'équation :



où :

- les symboles R^1 , R^2 , R^3 , A et x sont tels que définis supra,
- 10 - le symbole M représente un métal alcalin,
- la réaction est réalisée :
 - en faisant réagir à une température allant de 20°C à 120°C, soit le milieu réactionnel obtenu à l'issue de l'étape (b), soit le dérivé de monoorganoxydiorganosilylpropyle de formule (IX) pris isolément
 - 15 après séparation dudit milieu, avec le polysulfure métallique de formule (X) à l'état anhydre, en utilisant 0,5 ± 25 % mole et de préférence 0,5 ± 15 % mole de polysulfure métallique de formule (X) par mole du réactif de formule (IX) et en opérant éventuellement en présence d'un solvant organique polaire (ou non polaire) inerte,
 - 20 • et en isolant le polysulfure de bis-(monoorganoxydiorganosilylpropyle) de formule (I) formé.

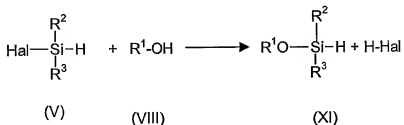
Le procédé selon la présente invention permet d'accéder à des polysulfures de bis-(monoorganoxydiorganosilylpropyle) de formule (I) de manière industrielle en partant de diorganohalogénosilanes de formule (V), en particulier de $(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}$.

25 Ces diorganohalogénosilanes de formule (V) peuvent être préparés

avantageusement à l'échelle industrielle par un procédé tel que notamment celui décrit dans WO-A-99/31111.

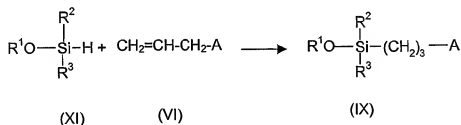
On ne sort pas du cadre de la présente invention en remplaçant les étapes (a) et (b), par les étapes (a') et (b') suivantes :

- 5 ▪ étape (a') qui se déroule selon l'équation :



où :

- les symboles Hal, R², R³ et R¹ sont tels que définis supra,
- la réaction est réalisée :
 - 10 ▪ en faisant réagir à une température allant de -20°C à 200°C une mole du diorganohalogénosilane de formule (V) avec au moins une mole d'alcool de formule (VIII), en opérant éventuellement en présence d'une base et/ou d'un solvant organique,
 - et éventuellement en isolant le monoorganoxydiorganosilane de formule (XI) formé ;
- 15 ▪ étape (b') qui se déroule selon l'équation :



où :

- les symboles R¹, R², R³ et A sont tels que définis supra,
- la réaction est réalisée :
 - 20 ▪ en faisant réagir soit le milieu réactionnel obtenu à l'issue de l'étape (a'), soit le monoorganoxydiorganosilane de formule (XI) pris isolément après séparation dudit milieu, en utilisant une mole de silane de formule (XI) avec une quantité molaire stœchiométrique ou différente de la stœchiométrie du dérivé d'allyle de formule (VI)

et en opérant, en milieu homogène ou hétérogène, en présence d'un initiateur consistant :

- 5 - soit dans un activateur catalytique consistant dans : (i) au moins un catalyseur comprenant au moins un métal de transition ou un dérivé dudit métal, pris dans le groupe formé par Co, Ru, Rh, Pd, Ir et Pt ; et éventuellement (2i) au moins un promoteur de réaction d'hydrosilylation,
- 10 - soit dans un activateur photochimique, consistant en particulier dans un rayonnement ultraviolet approprié ou dans un rayonnement ionisant approprié,
- et éventuellement en isolant le dérivé de monoorganoxydiorganosilylpropyle de formule (IX) formé.

Il doit être entendu que l'étape (c) selon le procédé de l'invention peut être réalisée, comme indiqué supra, en partant, outre du milieu réactionnel obtenu à
15 l'issue de l'étape (b), du milieu réactionnel obtenu à l'issue de l'étape (b') expliquée ci-avant.

Selon un mode particulièrement adapté de réalisation de l'invention, le procédé qui vient d'être décrit consiste à enchaîner soit les étapes (a), (b) et (c), soit les étapes (a'), (b') et (c), dans la définition desquelles le groupe amovible A
20 correspond au symbole Hal représentant un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iode, et, de préférence, un atome de chlore.

L'étape (a) consiste à faire réagir le diorganohalogénosilane de formule (V) avec le dérivé d'allyle de formule (VI) en présence d'un initiateur choisi. L'étape (b') consiste quant à elle à faire réagir le monoorganoxydiorganosilane de formule
25 (XI) avec le dérivé d'allyle de formule (VI) en présence aussi de cet initiateur choisi.

L'initiateur que l'on utilise comprend tous les initiateurs, répondant aux types indiqués supra, qui sont efficaces pour activer la réaction entre une fonction $\equiv\text{SiH}$ et une insaturation éthylénique.

30 Selon une disposition préférée concernant l'initiateur, ce dernier est choisi parmi les activateurs catalytiques. Ces activateurs catalytiques comprennent :

- - au titre du (ou des) catalyseur(s) (i) : (i-1) au moins un métal de transition élémentaire finement divisé ; et/ou (i-2) un colloïde d'au moins un métal de

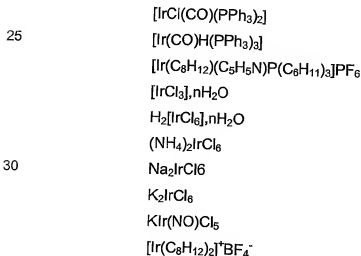
- transition ; et/ou (i-3) un oxyde d'au moins un métal de transition ; et/ou (i-4) un sel dérivé d'au moins un métal de transition et d'un acide minéral ou carboxylique ; et/ou (i-5) un complexe d'au moins un métal de transition équipé de ligand(s) halogéné(s) et/ou organique(s) pouvant posséder un ou plusieurs
- 5 hétéroatome(s) et/ou de ligand(s) organosilicique(s) ; et/ou (i-6) un sel tel que défini supra où la partie métallique est équipée de ligand(s) tel(s) que défini(s) aussi supra ; et/ou (i-7) une espèce métallique choisie parmi les espèces précitées (métal de transition élémentaire, oxyde, sel, complexe, sel complexé) où le métal de transition est associé cette fois à au moins un autre
- 10 métal choisi dans la famille des éléments des groupes 1b, 2b, 3a, 3b, 4a, 4b, 5a, 5b, 6b, 7b, et 8 (sauf Co, Ru, Rh, Pd, Ir et Pt) de la classification périodique telle que publiée dans "Hanbook of Chemistry and Physics, 65^{ème} édition, 1984-1985, CRC Press, Inc.", ledit autre métal étant pris sous sa forme élémentaire ou sous une forme moléculaire, ladite association pouvant
- 15 donner naissance à une espèce bi-métallique ou pluri-métallique ; et/ou (i-8) une espèce métallique choisie parmi les espèces précitées (métal de transition élémentaire et association métal de transition - autre métal ; oxyde, sel, complexe et sel complexé sur base métal de transition ou sur base association métal de transition - autre métal) qui est supportée sur un support solide inerte
- 20 (par rapport à la réaction mise en œuvre) tel que par exemple l'alumine, la silice, le noir de carbone, une argile, l'oxyde de titane, un aluminosilicate, un mélange d'oxydes d'aluminium et de zirconium, une résine polymère ; et/ou (i-9) une espèce métallique supportée répondant à la définition donnée supra à l'alinéa (i-8), dans la structure de laquelle le support solide inerte porte lui-même au moins un ligand halogéné et/ou organique pouvant inclure un ou
- 25 plusieurs hétéroatome(s) ;
- au titre du (ou des) promoteur(s) optionnel(s) (2i) : un composé, qui peut présenté par exemple la forme d'un ligand ou d'un composé ionique, pris en particulier dans le groupe formé par : un peroxyde organique ; un acide
- 30 carboxylique ; un sel d'acide carboxylique ; une phosphine tertiaire ; un phosphite comme par exemple un phosphite éventuellement mixte d'alkyle et/ou d'aryle ; une amine ; un amide ; une cétone linéaire ou cyclique ; un trialkyl/hydrogénosilane ; le benzothiazole ; la phénothiazine ; un composé de

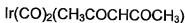
type métal trivalent- $(C_6H_5)_3$ où métal = As, Sb ou P ; un mélange d'amine ou de cyclohexanone avec un composé organosilicique comprenant un ou plusieurs groupe(s) $=Si-H$; les composés $CH_2=CH-CH_2-OH$ ou $CH_2=CH-CH_2-OCOCH_3$; une lactone ; un mélange de cyclohexanone avec la triphénylphosphine ; un composé ionique comme par exemple un nitrate ou un borate de métal alcalin ou d'imidazolium, un halogénure de phosphonium, un halogénure d'ammonium quaternaire, un halogénure d'étain II.

Le (ou les) promoteur(s) optionnel(s) (2i), quand on en utilise un (ou plusieurs), est (sont) introduit(s) généralement en début de réaction, soit dans l'état ou il(s) se trouve(nt) normalement, soit sous forme d'un pré-mélange à base de : promoteur(s) + catalyseur(s) (i) ; ou promoteur(s) + tout ou partie du diorganohalogénosilane de formule (V) ; ou promoteur(s) + tout ou partie du dérivé d'allyle de formule (VI).

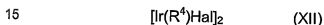
Selon une disposition plus préférée concernant l'initiateur, ce dernier est choisi parmi les activateurs catalytiques préférés mentionnés ci-avant qui comprennent, au titre du (ou des) catalyseur(s) (i), l'une et/ou l'autre des espèces métalliques (I-1) à (I-9) où le métal de transition appartient au sous-groupe suivant : Ir et Pt.

Selon une disposition encore plus préférée concernant l'initiateur, ce dernier est choisi parmi les activateurs catalytiques préférés mentionnés ci-avant qui comprennent, au titre du (ou des) catalyseur(s) (i), l'une et/ou l'autre des espèces métalliques (I-1) à (I-9) où le métal de transition est Ir. Dans le cadre de cette disposition encore plus préférée, des catalyseurs à base d'Ir qui conviennent sont en particulier :





Dans le cadre de la disposition encore plus préférée mentionnée ci-avant, d'autres catalyseurs à base d'Ir qui conviennent encore mieux sont pris dans le groupe des complexes de l'iridium de formule :



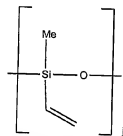
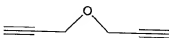
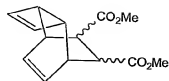
où :

- le symbole R^4 représente un ligand hydrocarboné insaturé comportant au moins une double liaison carbone=carbone et/ou au moins une triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$, ces liaisons insaturées pouvant être conjuguées ou non conjuguées, ledit ligand : étant linéaire ou cyclique (mono ou polycyclique), ayant de 4 à 30 atomes de carbone, ayant de 1 à 8 insaturations éthyléniques et/ou acétyléniques et comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes comme par exemple un atome d'oxygène et/ou un atome de silicium ;
- le symbole Hal est tel que défini supra.

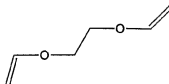
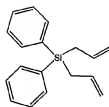
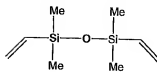
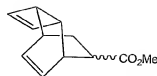
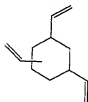
Comme exemple de complexes de l'iridium de formule (XII) qui conviennent encore mieux, on citera ceux dans la formule desquels :

- le symbole R^4 est choisi parmi le butadiène-1,3, l'hexadiène-1,3, le cyclohexadiène-1,3, le cyclooctadiène-1,3, le cyclooctadiène-1,5, le cyclododécatène-1,5,9 et le norbornadiène, et les composés suivants de formules :

12



motif d'une structure
linéaire ou cyclique
j : nombre entier ou
fractionnaire allant de 3 à 7



- le symbole Hal représente un atome de chlore.

A titre d'exemples spécifiques de complexes de l'iridium qui conviennent encore mieux, on citera les catalyseurs suivants :

- 5 di- μ -chlorobis(divinyltétraméthylsiloxane)diiridium,
di- μ -chlorobis(η -1,5-hexadiene)diiridium,
di- μ -bromobis(η -1,5-hexadiene)diiridium,
di- μ -iodobis(η -1,5-hexadiene)diiridium,
di- μ -chlorobis(η -1,5-cyclooctadiene)diiridium,
10 di- μ -bromobis(η -1,5-cyclooctadiene)diiridium,
di- μ -iodobis(η -1,5-cyclooctadiene)diiridium,
di- μ -chlorobis(η -2,5-norbornadiene)diiridium,
di- μ -bromobis(η -2,5-norbornadiene)diiridium,
di- μ -iodobis(η -2,5-norbornadiene)diiridium.

Le catalyseur peut être utilisé, et il s'agit là d'une autre disposition préférentielle, en milieu homogène, comme cela est décrit dans JP-B-2.938.731. Dans ce cadre, la réaction peut être conduite soit de façon continue, soit de façon semi-continue, soit de façon discontinue. En fin d'opération, le produit de la
5 réaction est séparé et recueilli par distillation du milieu réactionnel, et il est possible de recycler le catalyseur en réalisant une nouvelle charge de réactifs sur un culot de distillation contenant le catalyseur issu de l'étape de distillation du produit de l'opération précédente, avec addition complémentaire éventuelle de catalyseur neuf. Dans le cas de l'emploi de complexes, le recyclage du catalyseur
10 peut être amélioré en additionnant aussi une petite quantité de ligand.

Le catalyseur peut être utilisé encore en milieu hétérogène. Ce mode opératoire fait appel en particulier à la mise en œuvre d'un catalyseur qui est supporté sur un support solide inerte du type de ceux définis supra. Ce mode opératoire permet de réaliser la réaction dans un réacteur lit fixe fonctionnant de
15 façon continue, de façon semi-continue ou de façon discontinue avec un recyclage. Il est également possible d'effectuer la réaction en réacteur standard agité fonctionnant de façon continue, semi-continue ou discontinue.

Revenons au cas préféré où le catalyseur est utilisé en milieu homogène. Comme spécifié ci-avant, il est possible dans ce contexte de récupérer le métal
20 du catalyseur contenu dans le culot de distillation liquide obtenu, en vue de son recyclage.

En fin d'opération, le produit de la réaction est donc séparé et recueilli par distillation du milieu réactionnel, et il est possible de récupérer le métal catalytique contenu dans le culot de distillation liquide, ledit métal se trouvant sous sa forme
25 originale de catalyseur ou sous une forme transformée. Selon une modalité qui convient bien, le culot liquide de distillation est mis en contact avec une quantité adsorbante efficace d'un agent adsorbant solide. L'adsorbant solide se présente généralement sous forme de poudre, d'extrudé, de granulé ou greffé sur un support comme la cellulose par exemple.

30 Comme adsorbant solide on recommande plus spécialement d'utiliser le noir de carbone; les charbons actifs; les tamis moléculaires qui sont le plus souvent des zéolites synthétiques, des silicalites ou des aluminosilicates métallique; des silices ; des alumines activées ; des charges adsorbantes à base de diatomite et

de perlite ; des argiles activées et broyées à base de bentonite et d'attapulgit ; des résines échangeuses d'ions ; ou des résines de type amberlites ou amberlystes.

- 5 L'adsorption peut être mise en œuvre : en discontinu (i.e. en batch) avec des composé type poudre ; en continu via une colonne ou à travers un lit fixe. Le temps de contact peut varier de 5 minutes à 10 heures, de préférence entre 30 minutes et 7 heures en batch. La température peut varier de 5 à 150°C, de préférence de 10 à 30 °C.

- 10 La quantité d'adsorbant utilisée pour les charbons actifs, les tamis moléculaires, les silices, les alumines ainsi que les adjuvants minéraux est fortement liée d'une part à la capacité d'adsorption spécifique relative à chacun des adsorbants qu'il est possible d'utiliser dans le cadre de l'invention et d'autre part aux paramètres de mise en œuvre telle que la température et la présence ou non d'un solvant.

- 15 La capacité d'adsorption (q) est exprimée en nombre de moles de métal adsorbé par kilogramme d'adsorbant utilisé. Cette quantité q est généralement comprise entre 0.1 et 30, de préférence entre 0.5 et 20. Dans le cas où l'adsorbant est une résine échangeuse d'ions, la résine se caractérise par une valeur de capacité d'échange qui est spécifique pour chaque grade de résine et
20 qui est relative à la fonctionnalité portée par cette résine. On exprime cette capacité d'échange en général en meq/g pour un produit sec ou en meq./ml sur produit humide. On utilisera ces résines de préférences de telle manière que le rapport molaire entre la fonction portée par la résine et le métal présent dans la solution à traiter soit compris entre 1 et 30, de préférence entre 1 et 15 et, plus
25 particulièrement, entre 1 et 5.

- L'étape d'adsorption peut être mise en œuvre à pression atmosphérique ou sous pression réduite, et, éventuellement en présence d'un solvant inerte vis à vis de l'halogénure d'hydrogène H-Hal présent à l'état de trace dans le milieu. On recommande d'utiliser les alcanes (de préférence en C₆ et C₇), et les solvant
30 aromatiques (toluène, xylène ou chlorobenzène).

L'adsorbant solide à la surface duquel le métal catalytique est adsorbé, est séparé du culot de distillation par tout moyen convenable de séparation liquide/solide tel que filtration, centrifugation ou sédimentation. Le métal est

ensuite séparé de l'adsorbant par tout moyen physico-chimique compatible avec ledit adsorbant.

Selon une variante qui convient plus particulièrement bien, le procédé de récupération comporte en outre, après l'étape (1) au cours de laquelle on distille le milieu réactionnel pour séparer le produit formé d'un culot liquide de distillation comportant les sous-produits et le métal catalytique ou ses dérivés, une étape (2) de mise en contact du culot liquide avec de l'eau en présence éventuellement d'un solvant organique inerte vis-à-vis de H-Hal formé, en vue d'obtenir une phase aqueuse et une phase organique et d'hydrolyser ledit culot. Pour des raisons de facilité de mise en œuvre, d'efficacité du traitement ainsi que pour améliorer la sécurité du procédé de récupération, on recommande de travailler avec un culot de distillation pré-hydrolysé et de le soumettre ensuite à l'étape d'adsorption (3).

L'hydrolyse peut se faire en milieu acide ou basique. Si la réaction se fait en milieu acide, la solution aqueuse utilisée comme réactif peut être pré-acidifiée (à l'H-Hal par exemple) ou être constituée uniquement d'eau déminéralisée. Le pH de la solution évolue alors au cours de la réaction vers des valeurs inférieures à 7. Dans ce cas, il est possible de réaliser une neutralisation de la phase aqueuse en fin d'hydrolyse en ajoutant une base. L'hydrolyse se fait de préférence en milieu basique de telle sorte que tout l'H-Hal soit éliminé. Il est recommandé d'effectuer la coulée du culot sur un pied de solution aqueuse. L'hydrolyse peut se faire à des températures comprises de -15°C à 80°C . La réaction étant exothermique, on préfère réaliser la coulée du culot à des températures modérées comprises entre -10 et 30°C . Un contrôle de la température peut s'avérer nécessaire. L'eau utilisée pour l'hydrolyse peut être introduite sous forme de glace ou un mélange glace/sel. En fin de coulée du culot, le milieu obtenu est biphasique constitué d'une phase organique et d'une phase aqueuse.

De préférence l'eau est ajoutée en quantité suffisante pour que l'H-Hal formé ne soit pas à saturation dans la phase aqueuse.

S'agissant des autres conditions réactionnelles propres aux étapes (a) et (b') du procédé selon la présente invention, la réaction est réalisée dans une large gamme de températures allant de préférence de -10°C à 100°C , en opérant sous

la pression atmosphérique ou sous une pression supérieure à la pression atmosphérique qui peut atteindre ou même dépasser $20 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

La quantité du dérivé d'allyle de formule (VI) utilisée est de préférence de 1 à 2 moles pour 1 mole de composé organosilicique. Quant à la quantité de catalyseur(s) (i), exprimée en poids de métal de transition pris dans le groupe formé par Co, Ru, Rh, Pd, Ir, et Pt, elle se situe dans l'intervalle allant de 1 à 10 000 ppm, de préférence allant de 10 à 2000 ppm et plus préférentiellement allant de 30 à 1000 ppm, basés sur le poids de composé organosilicique de formule (V) ou (XI). La quantité de promoteur(s) (2i), quand on en utilise un ou plusieurs, exprimée en nombre de moles de promoteur(s) par atome-gramme de métal de transition pris dans le groupe formé par Co, Ru, Rh, Pd, Ir et Pt, se situe dans l'intervalle allant de 0,1 à 1000, de préférence allant de 0,5 à 500 et plus préférentiellement allant de 1 à 300. Le dérivé de diorganohalogénosilylpropyle de formule (VII) ou le dérivé de monoorganoxydiorganosilylpropyle de formule (IX) est obtenu avec un rendement molaire au moins égal à 80% basé sur le composé organosilicique de formule (V) ou (XI) de départ.

L'étape (b) consiste à faire réagir le dérivé de diorganohalogénosilylpropyle de formule (VII) avec l'alcool de formule (VIII). L'étape (a') consiste à faire réagir l'hydrogénosilane de formule (V) avec l'alcool de formule (VIII).

En pratique, chacune de ces étapes d'alkoxylation est réalisée de manière connue en soi selon un processus d'alkoolyse tel que celui décrit par exemple dans J.Amer.Chem.Soc.3601 (1960).

La réaction peut être réalisée, et il s'agit là d'une première disposition de mise en oeuvre, en présence d'une base pour neutraliser l'acide halogéné formé. Différents types de bases non aqueuses ou bases organiques, peuvent être utilisées, notamment des amines tertiaires comme par exemple les trialkylamines ; des bases de ce type appropriées sont par exemple la triéthylamine, la tributylamine ou la diisopropyléthylamine. La base peut être utilisée soit en quantités stœchiométriques, soit en excès lorsque son élimination est ensuite facile à réaliser, soit encore en quantités qui sont inférieures à la stœchiométrie. Dans ce dernier cas, la base utilisée pourra avantageusement permettre de neutraliser la quantité résiduelle d'acide halogéné formé présente dans le milieu réactionnel et qui n'aurait pas pu être éliminé par les méthodes

décrites ci-après ; dans ce contexte particulier, on peut utiliser, outre des amines tertiaires, des alkoxydes métalliques dérivés d'un métal alcalin (comme par exemple le sodium) et d'un alcool aliphatique inférieur en C1-C4 (comme par exemple le méthanol ou l'éthanol). La réaction peut être réalisée encore en présence d'un solvant organique qui peut être par exemple un alcool aliphatique inférieur en C1-C4 et en particulier l'alcool de formule (VIII) employé pour réaliser la réaction d'alcoolyse.

La réaction peut également être conduite, et il s'agit là d'une seconde disposition de mise en œuvre, en l'absence d'une base. Cette seconde disposition est préférée. Dans ce cas, on favorisera l'élimination de l'acide halogéné formé du milieu réactionnel par des méthodes appropriées qui peuvent consister dans :

- 1k : le dégazage de l'acide halogéné par chauffage du milieu réactionnel à son point d'ébullition,
- 2k : le "stripping" de l'acide halogéné au moyen d'un gaz inerte sec, comme par exemple l'azote,
- 3k : le dégazage par utilisation d'un vide partiel approprié,
- 4k : l'élimination de l'acide halogéné formé par entraînement à l'aide d'un solvant organique, ce solvant pouvant être avantageusement l'alcool de formule (VIII) employé en excès pour réaliser la réaction.

La réaction peut être mise en œuvre éventuellement dans un solvant organique inerte, de type aprotique et peu polaire tel que des hydrocarbures aliphatiques et/ou aromatiques ; des solvants de ce type qui conviennent sont les alcanes linéaires ou cycliques, comme par exemple le pentane, l'hexane, le cyclohexane, et les hydrocarbures aromatiques comme par exemple le toluène, les xylènes.

S'agissant des autres conditions réactionnelles, la réaction est réalisée dans une large gamme de températures allant de préférence de 0°C à 160°C. Le rapport molaire alcool de formule (VIII)/composé silicique de formule (VII) ou silane de formule (V) se situe de préférence :

- lorsque la réaction est réalisée en présence d'une base : dans l'intervalle allant de 1 à 30 et, de préférence, de 1 à 15,
- lorsque la réaction est réalisée en absence d'une base dans l'intervalle allant de 1 à 30, et, de préférence, de 1 à 25.

Comme indiqué supra, une disposition de mise en œuvre qui est préférée, consiste à conduire la réaction en l'absence d'une base. Dans ce cadre préféré, il est tout à fait avantageux de favoriser l'élimination de l'acide halogéné formé en utilisant la méthode 4k mentionnée également supra.

- 5 Quand la réaction est conduite de manière préférée en absence d'une base, la température de la réaction est avantageusement située dans une gamme de températures allant de 60°C à 160°C, et le rapport molaire alcool de formule (VIII)/composé silicique de formule (VII) ou silane de formule (V) est avantageusement situé dans l'intervalle allant de 3 à 23.
- 10 Par l'expression « température de la réaction », on entend définir la température d'ébullition du milieu réactionnel. Cette température est fonction de la composition du milieu et elle est réglée, de manière connue en soi, par la puissance de chauffe apportée au milieu et par le débit de l'alcool de formule (VIII) entrant dans le milieu réactionnel.
- 15 On peut pré-chauffer le milieu réactionnel de départ, contenant tous les ingrédients sauf l'alcool de formule (VIII), à une température se situant dans l'intervalle allant de 60°C à 160°C ou à une température supérieure. Quand on introduit l'alcool de formule (VIII), le milieu est modifié dans sa composition et la puissance de chauffe est réglée de manière à ce que la température s'équilibre à
- 20 une valeur située dans la zone de températures mentionnée supra qui permet d'une part de porter l'alcool à l'ébullition et d'autre part, en faisant sortir cet alcool du milieu, d'entraîner l'acide halogéné formé. Le débit et la durée d'introduction de l'alcool de formule (VIII) sont réglés de manière à permettre une élimination progressive de l'acide halogéné du milieu, en laissant ainsi à la réaction le temps
- 25 qui lui est nécessaire pour se dérouler. Par exemple, pour un débit allant de 100 à 600 grammes/heure, la durée d'introduction de l'alcool de formule (VIII) se situe entre 30 minutes et 10 heures.

- Selon une troisième disposition de mise en œuvre, qui est plus préférée, on utilise un alcool de formule (VIII) à l'état anhydre, c'est à dire un alcool dont la
- 30 teneur en eau est inférieure à 1000 ppm et se situe de préférence dans l'intervalle allant de 10 à 600 ppm.

 Selon une quatrième disposition de mise en œuvre qui convient tout spécialement bien, la réaction est conduite en l'absence d'une base, à une

température se situant dans l'intervalle allant de 60°C à 160°C, en engageant un alcool anhydre renfermant moins de 1000 ppm d'eau et en procédant à l'élimination de l'acide halogéné par application de la méthode 4k, le rapport molaire alcool de formule (VIII)/composé silicique de formule (VII) ou silane de formule (V) étant situé dans l'intervalle allant de 3 à 23.

Il est possible, et ceci constitue une cinquième disposition très avantageuse de mise en œuvre, de ré-utiliser, en tout ou partie, le mélange distillé à base d'alcool de formule (VIII) et d'acide halogéné pour réaliser de façon discontinue une opération ultérieure. Autrement dit, l'étape (b) ou (a') peut être conduite sans inconvénient en utilisant, comme alcool de formule (VIII) de départ, un réactif alcool consistant dans tout ou partie du mélange distillé à base d'alcool de formule (VIII) et d'acide halogéné issu de la réalisation de façon discontinue d'une opération précédente, avec addition complémentaire éventuelle d'alcool de formule (VIII) neuf.

Il est possible encore d'effectuer la réaction dans un réacteur fonctionnant de façon continue, de façon semi-continue ou de façon discontinue. Le dérivé de monoorganoxydiorganosilylpropyle de formule (IX) ou le monoorganoxydiorganosilane de formule (XI) est obtenu avec un rendement molaire au moins égal à 60%, basé sur le réactif de formule (VII) ou l'halogénosilane de formule (V) de départ.

L'étape (c) consiste à faire réagir directement le dérivé de monoorganoxydiorganosilylpropyle de formule (IX) avec un polysulfure métallique de formule (X).

Selon une disposition préférée, les polysulfures métalliques de formule (X) anhydres sont préparés par réaction d'un sulfure alcalin, contenant éventuellement de l'eau de cristallisation, de formule M_2S (XII) où le symbole M a la signification donnée supra (métal alcalin), avec du soufre élémentaire en opérant à une température allant de 60°C à 300°C, éventuellement sous pression et éventuellement encore en présence d'un solvant organique anhydre.

De manière avantageuse, le sulfure alcalin M_2S mis en œuvre est le composé disponible industriellement qui est généralement sous forme d'un sulfure hydraté ; un sulfure alcalin de ce type qui convient bien est le sulfure Na_2S disponible dans le commerce qui est un sulfure hydraté contenant 55 à 65% en poids de Na_2S .

Selon une disposition plus préférée de conduite de l'étape (c), les polysulfures métalliques de formule (X) anhydres sont préparés au préalable à partir d'un sulfure alcalin M_2S sous forme d'un sulfure hydraté, selon un processus qui consiste à enchaîner les phases opératoires (1) et (2) suivantes :

- 5 • phase (1), où on procède à une déshydratation du sulfure alcalin hydraté en appliquant la méthode appropriée qui permet d'éliminer l'eau de cristallisation tout en conservant le sulfure alcalin à l'état solide, pendant la durée de la phase de déshydratation ;
- 10 • phase (2), où on procède ensuite à la mise en contact d'une mole de sulfure alcalin déshydraté obtenu avec $n(x-1)$ moles de soufre élémentaire, en opérant à une température allant de $20^{\circ}C$ à $120^{\circ}C$, éventuellement sous pression et éventuellement encore en présence d'un solvant organique anhydre, le facteur n précité se situant dans l'intervalle allant de 0,8 à 1,2 et le symbole x étant tel que défini supra.
- 15 A propos de la phase (1), comme protocole de déshydratation qui convient bien, on citera notamment le séchage du sulfure alcalin hydraté, en opérant sous un vide partiel allant de $1,33.10^2 Pa$ à $40.10^2 Pa$ et en portant le composé à sécher à une température allant, en début de séchage, de $70^{\circ}C$ à $85^{\circ}C$, puis en élevant ensuite progressivement la température en cours de séchage de la zone allant de 20 $70^{\circ}C$ à $85^{\circ}C$ jusqu'à atteindre la zone allant de $125^{\circ}C$ à $135^{\circ}C$, en suivant un programme prévoyant une première montée en température de $+10^{\circ}C$ à $+15^{\circ}C$ au bout d'une première durée variant de 1 heure à 6 heures, suivie d'une seconde montée en température de $+20^{\circ}C$ à $+50^{\circ}C$ au bout d'une seconde durée variant de 1 heure à 4 heures.
- 25 A propos de la phase (2), comme protocole de sulfuration qui convient bien, on citera la réalisation de cette réaction en présence d'un solvant organique anhydre ; les solvants appropriés sont notamment les alcools aliphatiques inférieurs en C1-C4 anhydres, comme par exemple le méthanol ou l'éthanol anhydre. Le nombre d'atomes de soufre élémentaire S_x dans le polysulfure métallique M_2S_x est fonction du rapport molaire du S par rapport à M_2S ; par 30 exemple, l'utilisation de 3 moles de S ($n=1$ et $x-1=3$) par mole de M_2S donne le tétrasulfure alcalin de formule (X) où $x=4$.

Pour en revenir à la réalisation de l'étape (c), cette dernière est réalisée dans une large gamme de températures allant de préférence de 50°C à 90°C, en opérant de préférence encore en présence d'un solvant organique et, dans ce cadre, on utilisera avantageusement les alcools dont on a parlé ci-avant à propos
5 de la conduite de la phase (2).

Le produit M-A, et en particulier l'halogénure M-Hal, formé en cours de réaction est éliminé généralement en fin d'étape par exemple par filtration.

Le polysulfure de bis-(monoorganoxydiorganosilylpropyl) de formule (I) formé est obtenu avec un rendement molaire au moins égal à 80%, basé sur le dérivé
10 de monoorganoxydiorganosilylpropyle de formule (IX) de départ.

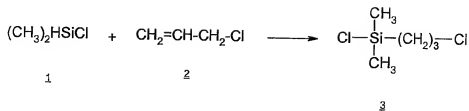
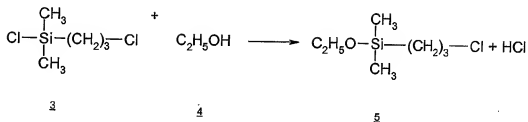
L'exemple suivant illustre la présente invention.

EXEMPLE 1

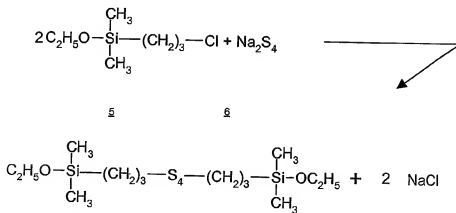
Cet exemple décrit la préparation du tétrasulfure de bis-
15 (monoéthoxydiméthylsilylpropyle) de formule (III) dans laquelle le nombre x est centré sur 4.

Le schéma réactionnel concerné par cet exemple est le suivant :

22

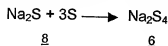
Etape (a) :Etape (b) :

5

Etape (c) :

7

10 où le réactif 6 est obtenu selon l'équation :



1) Etape (a) : synthèse de 3 :

Dans un réacteur agité d'un 1 litre, en verre, équipé d'une double enveloppe et d'un mobile d'agitation, surmonté d'une colonne de distillation, on charge 165 g de chlorure d'allyle 2 à 97,5% en poids de pureté (2,10 moles) et 0,229 g de catalyseur $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ où COD = 1,5-cyclooctadiène, et on agite pour dissoudre complètement le catalyseur. La température du mélange est ajustée à 20°C à l'aide du fluide thermique circulant dans la double enveloppe.

Le diméthylhydrogénochlorosilane 1, de pureté 99% en poids est introduit par un tube plongeant dans le milieu réactionnel, à l'aide d'une pompe : on en introduit 196,5 g (2,06 moles) en 2 heures 35 minutes. Le débit d'introduction est ajusté pour maintenir la température du milieu réactionnel entre 20 et 25°C, en tenant compte de la forte exothermie de la réaction. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 20 minutes après la fin de l'introduction du diméthylhydrogénochlorosilane 1.

A la fin du temps de maintien, un échantillon est prélevé pour analyse. Les résultats sont les suivants : taux de transformation du diméthylhydrogénochlorosilane 1 = 99,8%, et sélectivité en chloropropyldiméthylchlorosilane 3 = 92,7% (par analyse par chromatographie en phase gaz).

Le mélange réactionnel est ensuite distillé sous vide (environ 35.10²Pa) à environ 40°C pour obtenir deux fractions principales : ① les légers (chlorure d'allyle 2 et traces de diméthylhydrogénochlorosilane 1 résiduels, accompagnés essentiellement de chloropropyldiméthylchlorosilane 3 ; ② le chloropropyldiméthylchlorosilane 3, avec une pureté molaire supérieure à 98%. Il reste alors un culot de distillation constitué de produits plus lourds, et de catalyseur. Rendement molaire : 85%.

2) Etape (b) : synthèse de 5 :

Dans un réacteur agité d'un litre, en verre, équipé d'une double enveloppe et surmonté d'un condenseur avec possibilité de reflux, on charge 304 g de chloropropyldiméthylchlorosilane 3, à 98,5 % de pureté molaire. Sous pression atmosphérique, la température est portée à 150°C, et un débit d'azote de 28 g/h est injecté en fond du réacteur. Le reflux en tête de colonne est laissé hors

service, de manière à laisser échapper directement l'alcool non réagi qui peut être ainsi condensé et collecté dans une ampoule munie d'une vanne de fond. Le flux gazeux résiduel est dirigé vers un piège à HCl (eau + soude)

1812 g d'éthanol 4 à l'état anhydre, dont la teneur en eau est inférieure à 200 ppm, (éthanol : silane = 22,7 : 1 molaire) sont injectés en fond du réacteur grâce à une pompe, à raison de 400 g/h. La température du mélange réactionnel s'ajuste d'elle-même à la température d'ébullition qui est fonction de la composition, et qui évolue en début de coulée de l'éthanol pour se stabiliser rapidement à environ 110°C. Le temps de coulée de l'éthanol est d'environ 4 heures 30 minutes. A partir de la fin de la coulée de l'éthanol, le mélange est maintenu pendant une heure avec le balayage d'azote. Le mélange est ensuite refroidi et analysé.

On obtient : un taux de transformation du chloropropyldiméthylchlorosilane 3 de 100 %, et une sélectivité en chloropropyldiméthyléthoxysilane 5 qui dépasse 96%. Rendement molaire : 96%.

3) Etape (c) : synthèse de 7 :

3.1) Préparation du Na₂S₄ anhydre 6 :

- Phase 1 : séchage du Na₂S hydraté :

Dans un ballon de 1 litre en verre d'un évaporateur rotatif, on introduit 43,6 g de Na₂S hydraté industriel en écailles contenant environ 60,5% en poids de Na₂S. Le ballon est mis sous atmosphère d'argon puis mis sous pression réduite à 13,3.10²Pa.

Le ballon trempe dans un bain d'huile, dont la température est alors portée à 76°C. Cette température est maintenue pendant 2 heures. Ensuite, un protocole d'augmentation de la température du bain d'huile est appliqué, afin d'éviter la fusion du Na₂S, qui se produit entre 85 et 90°C environ. L'augmentation progressive de la température a pour but d'accompagner l'évolution de la température de fusion du produit à sécher qui augmente lorsque le produit se déshydrate. Le protocole appliqué est le suivant : 1 heure à 82 °C, 2 heures à 85°C, 1 heure à 95°C, 1 heure à 115°C et enfin 1 heure à 130°C. A noter que ce protocole est modifiable en fonction de la quantité à sécher, de la pression

opérateur, et d'autres paramètres ayant une influence sur la vitesse d'élimination de l'eau. La quantité d'eau éliminée, mesurée par différence de masse, est de 17,2 g, ce qui correspond à une humidité de 39,5% en poids.

5 • Phase (2) : synthèse de Na_2S_4 6 :

Le Na_2S séché (26 g), selon le protocole décrit supra, est mis en suspension dans 400 ml d'éthanol, et transvasé, par aspiration, dans un réacteur agité en verre d'un litre, double enveloppé, équipé d'un condenseur avec possibilité de reflux. On introduit en complément dans ce réacteur 31,9 g de soufre ainsi que
10 200 ml d'éthanol anhydre. La température du mélange est portée à 80°C environ (faible ébullition de l'éthanol), et il est agité à 600 tr/min. Le mélange est maintenu à 80°C pendant 2 heures. Progressivement, les solides (Na_2S et le soufre) disparaissent et le mélange passe du jaune à l'orange, puis au brun. En fin de réaction, le mélange est homogène à 80°C : on dispose de 58 g environ de Na_2S_4
15 anhydre (0,33 mole), dans 600 ml d'éthanol

3.2) Préparation de 7 :

Au Na_2S_4 anhydre dans 600ml d'éthanol préparé précédemment, maintenu dans son réacteur de préparation à 80°C (faible ébullition de l'éthanol) et agité à
20 600 tr/min, on introduit par un tube plongeant, à l'aide d'une pompe, 114 g de chloropropyldiméthyléthoxysilane 5 à 96,6% de pureté molaire (soit 0,61 mole). Un précipité de chlorure de sodium apparaît. Après la fin de l'introduction du chloropropyldiméthyléthoxysilane 5, le mélange est maintenu à 80 °C pendant 2 heures. Ensuite, le mélange est refroidi à température ambiante, soutiré puis filtré
25 pour éliminer les solides en suspension, dont le chlorure de sodium. Le gâteau de filtration est lavé à l'éthanol pour en extraire au mieux les produits organiques. Le filtrat est réintroduit dans le réacteur pour y être distillé sous pression réduite (environ 20.10²Pa) dans le but d'éliminer l'éthanol, et les légers éventuels. On récupère 114 g de culot, qui correspond au tétrasulfure de bis-
30 (monoéthoxydiméthylsilylpropyle), dosé à 97% de pureté (molaire).

On obtient un rendement massique en tétrasulfure de bis-(monoéthoxydiméthylsilylpropyle) de 87%.

Un contrôle par RMN-¹H, par RMN-²⁹Si et par RMN-¹³C permet de vérifier que la structure obtenue est conforme avec la formule (III) donnée dans la description.

Le nombre moyen d'atomes de S par molécule de formule (III) est égal à 3,9
5 ± 0,1 (x = 3,9 ± 0,1).

EXEMPLE 2

Cet exemple décrit une étape (b) dans laquelle l'alcool de formule (VIII) utilisé n'est pas anydre au sens de la présente invention.

10

Les conditions opératoires de l'exemple 1, partie 2), ont été reproduites, mais au départ d'éthanol dont la teneur en eau est de l'ordre de 1600 ppm. On obtient : un taux de transformation du chloropropyldiméthylchlorosilane 3 de 100% et une sélectivité en chloropropyldiméthyléthoxysilane 5 d'environ 82%.
15 Rendement molaire en produit isolé : 82%.

EXEMPLE 3

Cet exemple décrit une étape (b) dans laquelle le rapport molaire alcool de formule (VIII)/composé silicique de formule (VII) est abaissé.

20

Les conditions opératoires de l'exemple 2, ont été reproduites, mais avec un rapport molaire éthanol:silane = 15:1 molaire. On obtient : un taux de transformation du chloropropyldiméthylchlorosilane 3 de 99% et une sélectivité en chloropropyldiméthyléthoxysilane 5 d'environ 85%. Rendement molaire en produit isolé : 84 %.

25

EXEMPLE 4

Cet exemple décrit une étape (b) dans laquelle le rapport molaire alcool de formule (VIII)/composé silicique de formule (VII) est davantage abaissé.

30

Les conditions opératoires de l'exemple 2, ont été reproduites, mais avec un rapport molaire éthanol:silane = 10:1 molaire. On obtient : un taux de

transformation du chloropropyldiméthylchlorosilane 3 supérieur à 97% et une sélectivité en chloropropyldiméthyléthoxysilane 5 d'environ 85%.

EXEMPLE 5

- 5 Cet exemple décrit une étape (b) dans laquelle une partie de l'alcool non réagi est réutilisé pour une nouvelle opération en discontinu.

10 Une partie de l'éthanol non réagi est réutilisé pour un essai suivant. Les conditions opératoires sont celles de l'exemple 2, mais l'éthanol (teneur en eau = 1600 ppm) est introduit en 3 portions.

La première phase correspond à l'introduction d'une quantité d'éthanol, qui est recyclé de l'opération en discontinu précédente, jusqu'à atteindre un rapport éthanol:silane = 7:1 molaire. Tout l'éthanol non réagi pendant cette phase est collecté et écarté.

- 15 Pendant la deuxième phase on continue d'introduire de l'éthanol recyclé de l'opération précédente jusqu'à épuisement du stock, mais l'éthanol non réagi est conservé pour être recyclé lors de l'opération suivante.

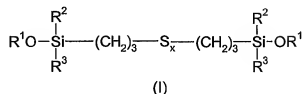
20 Pendant la troisième phase, de l'éthanol neuf est introduit dans le réacteur, jusqu'à atteindre une quantité totale introduite correspondant à un rapport éthanol:silane = 20:1 molaire. L'éthanol non réagi pendant cette troisième phase est collecté pour être recyclé lors de l'opération suivante.

- 25 Une telle procédure permet d'éliminer du système la quantité d'HCl produit lors d'une opération en discontinu : cet HCl est contenu dans l'éthanol non réagi qui a été écarté lors de la première phase. Le taux de transformation du chloropropyldiméthylchlorosilane est de 99 %, avec une sélectivité de 88% en produit attendu ; le rendement molaire est de 87.

REVENDICATIONS

1) Procédé pour la préparation des polysulfures de bis-
(monoorganoxy)silylpropyle) de formule :

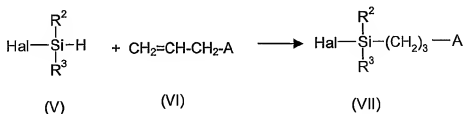
5



dans laquelle :

- les symboles R^1 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 15 atomes de carbone et un radical alkoxyalkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 8 atomes de carbone ;
- les symboles R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone et un radical phényle ; et
- x est un nombre, entier ou fractionnaire, allant de $1,5 \pm 0,1$ à $5 \pm 0,1$, caractérisé en ce qu'il consiste à enchaîner les étapes (a), (b) et (c) suivantes :
 - étape (a) qui se déroule selon l'équation :

15



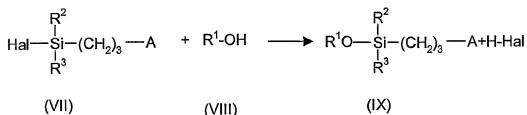
où :

- le symbole Hal représente un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iode,
- les symboles R^2 et R^3 sont tels que définis supra,
- A représente un groupe amovible choisi parmi : soit un atome d'halogène Hal appartenant aux atomes de chlore, brome et iode ; soit un radical

20

para- $R^0-C_6H_4-SO_2-O-$ où R^0 est un radical alkyle, linéaire ou ramifié en C1-C4 ;
 soit un radical R^0-SO_2-O- où R^0 est tel que défini ci-avant ; soit un radical
 $R^0-CO-O-$ où R^0 est tel que défini ci-avant,

- la réaction est réalisée :
 - 5 • en faisant réagir à une température allant de -10°C à 200°C une mole du diorganohalogénosilane de formule (V) avec une quantité molaire stœchiométrique ou différente de la stœchiométrie du dérivé d'allyle de formule (VI) en opérant, en milieu homogène ou hétérogène, en présence d'un initiateur consistant :
 - 10 - soit dans un activateur catalytique consistant dans : (i) au moins un catalyseur comprenant au moins un métal de transition ou un dérivé dudit métal, pris dans le groupe formé par Co, Ru, Rh, Pd, Ir et Pt ; et éventuellement (2i) au moins un promoteur de réaction d'hydrosilylation,
 - 15 - soit dans un activateur photochimique, consistant en particulier dans un rayonnement ultraviolet approprié ou dans un rayonnement ionisant approprié,
 - et éventuellement en isolant le dérivé de diorganohalogénosilylpropyle de formule (VII) formé ;
 - 20 ▪ étape (b) qui se déroule selon l'équation :



où :

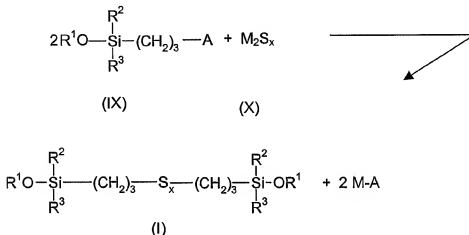
- les symboles R^1 , R^2 , R^3 , Hal et A sont tels que définis supra,
- la réaction est réalisée :
 - 25 • en faisant réagir à une température allant de -20°C à 200°C soit le milieu réactionnel obtenu à l'issue de l'étape (a), soit le dérivé de diorganohalogénosilylpropyle de formule (VII) pris isolément après séparation dudit milieu, avec l'alcool de formule (VIII), en utilisant au moins une mole d'alcool de formule (VIII) par mole du réactif de

30

formule (VII), et en opérant éventuellement en présence d'une base et/ou d'un solvant organique,

- et éventuellement en isolant le dérivé de monoorganoxydiorganosilylpropyle de formule (IX) formé ;

5 étape (c) qui se déroule selon l'équation :

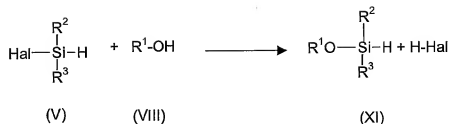


où :

- les symboles R^1 , R^2 , R^3 , A et x sont tels que définis supra,
- 10 - le symbole M représente un métal alcalin,
- la réaction est réalisée :
 - en faisant réagir à une température allant de 20°C à 120°C, soit le milieu réactionnel obtenu à l'issue de l'étape (b), soit le dérivé de monoorganoxydiorganosilylpropyle de formule (IX) pris isolément
 - 15 après séparation dudit milieu, avec le polysulfure métallique de formule (X) à l'état anhydre, en utilisant $0,5 \pm 25\%$ mole de polysulfure métallique de formule (X) par mole du réactif de formule (IX) et en opérant éventuellement en présence d'un solvant organique polaire (ou non polaire) inerte,
 - 20 • et en isolant le polysulfure de bis-(monoorganoxydiorganosilylpropyle) de formule (I) formé.

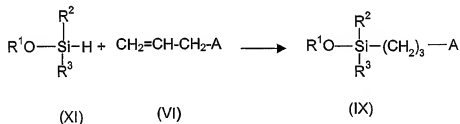
2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est réalisé en remplaçant les étapes (a) et (b), par les étapes (a') et (b') suivantes :

- 25 • étape (a') qui se déroule selon l'équation :



où :

- les symboles Hal, R², R³ et R¹ sont tels que définis supra,
- 5 - la réaction est réalisée :
 - en faisant réagir à une température allant de -20°C à 200°C une mole du diorganohalogénosilane de formule (V) avec au moins une mole d'alcool de formule (VIII), en opérant éventuellement en présence d'une base et/ou d'un solvant organique,
 - 10 • et éventuellement en isolant le monoorganoxydiorganosilane de formule (XI) formé ;
- étape (b') qui se déroule selon l'équation :



où :

- 15 - les symboles R¹, R², R³ et A sont tels que définis supra,
- la réaction est réalisée :
 - en faisant réagir soit le milieu réactionnel obtenu à l'issue de l'étape (a'), soit le monoorganoxydiorganosilane de formule (XI) pris isolément après séparation dudit milieu, en utilisant une mole de silane de formule (XI) avec une quantité molaire stœchiométrique ou différente de la stœchiométrie du dérivé d'allyle de formule (VI) et en opérant, en milieu homogène ou hétérogène, en présence d'un initiateur consistant :
 - 20

- 5
- soit dans un activateur catalytique consistant dans : (i) au moins un catalyseur comprenant au moins un métal de transition ou un dérivé dudit métal, pris dans le groupe formé par Co, Ru, Rh, Pd, Ir et Pt ; et éventuellement (2i) au moins un promoteur de réaction d'hydrosilylation,
 - soit dans un activateur photochimique, consistant en particulier dans un rayonnement ultraviolet approprié ou dans un rayonnement ionisant approprié,
 - et éventuellement en isolant le dérivé de monoorganoxydiorganosilylpropyle de formule (IX) formé.
- 10

3) Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il est réalisé en enchaînant soit les étapes (a), (b) et (c), soit les étapes (a'), (b') et (c), dans la définition desquelles le groupe amovible A correspond au symbole Hal
15 représentant un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iode.

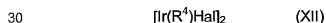
4) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'étape (a) ou l'étape (b') est réalisée en opérant en présence d'un
20 activateur catalytique qui comprend, au titre du (ou des) catalyseur(s) (i), l'une et/ou l'autre des espèces métalliques suivantes : (i-1) au moins un métal de transition élémentaire finement divisé ; et/ou (i-2) un colloïde d'au moins un métal de transition ; et/ou (i-3) un oxyde d'au moins un métal de transition ; et/ou (i-4) un sel dérivé d'au moins un métal de transition et d'un acide minéral ou carboxylique ;
25 et/ou (i-5) un complexe d'au moins un métal de transition équipé de ligand(s) halogéné(s) et/ou organique(s) pouvant posséder un ou plusieurs hétéroatome(s) et/ou de ligand(s) organosilicique(s) ; et/ou (i-6) un sel tel que défini supra où la partie métallique est équipée de ligand(s) tel(s) que défini(s) aussi supra ; et/ou (i-7) une espèce métallique choisie parmi les espèces précitées (métal de transition
30 élémentaire, oxyde, sel, complexe, sel complexé) où le métal de transition est associé cette fois à au moins un autre métal choisi dans la famille des éléments des groupes 1b, 2b, 3a, 3b, 4a, 4b, 5a, 5b, 6b, 7b, et 8 (sauf Co, Ru, Rh, Pd, Ir et Pt) de la classification périodique (même référence), ledit autre métal étant pris

sous sa forme élémentaire ou sous une forme moléculaire, ladite association pouvant donner naissance à une espèce bi-métallique ou pluri-métallique ; et/ou (i-8) une espèce métallique choisie parmi les espèces précitées (métal de transition élémentaire et association métal de transition - autre métal ; oxyde, sel, complexe et sel complexé sur base métal de transition ou sur base association métal de transition - autre métal) qui est supportée sur un support solide inerte tel que l'alumine, la silice, le noir de carbone, une argile, l'oxyde de titane, un aluminosilicate, un mélange d'oxydes d'aluminium et de zirconium, une résine polymère ; et/ou (i-9) une espèce métallique supportée répondant à la définition donnée supra à l'alinéa (i-8), dans la structure de laquelle le support solide inerte porte lui-même au moins un ligand halogéné et/ou organique pouvant inclure un ou plusieurs hétéroatome(s).

5) Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'étape (a) ou l'étape (b') est réalisée en opérant en présence d'un activateur catalytique qui comprend, au titre du (ou des) catalyseur(s) (i), l'une et/ou l'autre des espèces métalliques (i-1) à (i-9) où le métal de transition appartient au sous-groupe formé par Ir et Pt.

6) Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'étape (a) ou l'étape (b') est réalisée en opérant en présence d'un activateur catalytique qui comprend, au titre du (ou des) catalyseur(s) (i), l'une et/ou l'autre des espèces métalliques (i-1) à (i-9) où le métal de transition est l'Ir.

7) Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'étape (a) ou l'étape (b') est réalisée en opérant en présence d'un activateur catalytique qui comprend, au titre du (ou des) catalyseur(s) (i), au moins une espèce métallique de type (i-5) appartenant aux complexes de l'iridium de formule :



où :

- le symbole R^4 représente un ligand hydrocarboné insaturé comportant au moins une double liaison carbone=carbone et/ou au moins une triple liaison

$C=C$, ces liaisons insaturées pouvant être conjuguées ou non conjuguées, ledit ligand : étant linéaire ou cyclique (mono ou polycyclique), ayant de 4 à 30 atomes de carbone, ayant de 1 à 8 insaturations éthyléniques et/ou acétyléniques et comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;

- 5 - le symbole Hal est tel que défini supra.

8) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que en fin d'étape (a) ou d'étape (b'), quand le catalyseur a été utilisé en milieu homogène, on récupère le métal catalytique de la manière suivante :

- 10 - étape (1) : on distille le milieu réactionnel pour séparer le produit formé d'un culot liquide de distillation comportant les sous-produits et le métal du catalyseur ou ses dérivés,
- étape (2) : éventuellement on met en contact le culot avec de l'eau en présence éventuellement d'un solvant organique inerte vis-à-vis de H-Hal
- 15 formé, en vue d'obtenir une phase aqueuse et une phase organique,
- étape(3) : on met en contact le culot formé en (1) ou le culot formé en (2) avec une quantité efficace de substance solide adsorbant le métal du catalyseur, et
- étape (4) : on sépare l'adsorbant du métal catalytique en vue de récupérer ledit métal.

20

9) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'étape (b) ou l'étape (a') est réalisée en absence d'une base non aqueuse ou d'une base organique et en favorisant l'élimination de l'acide halogéné formé du milieu réactionnel par des méthodes appropriées qui consistent dans :

- 25 - 1k : le dégazage de l'acide halogéné par chauffage du milieu réactionnel à son point d'ébullition,
- 2k : le "stripping" de l'acide halogéné au moyen d'un gaz inerte sec,
- 3k : le dégazage par utilisation d'un vide partiel approprié, ou
- 4k : l'élimination de l'acide halogéné formé par entraînement à l'aide d'un
- 30 solvant organique.

10) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'étape (b) ou l'étape (a') est réalisée en utilisant un alcool de formule (VIII) à l'état anhydre, c'est à dire un alcool dont la teneur en eau est inférieur à 1000 ppm.

5

11) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'étape (b) ou l'étape (a') est conduite en l'absence d'une base, à une température se situant dans l'intervalle allant de 60°C à 160°C, en engageant un alcool anhydre renfermant moins de 1000 ppm d'eau et en procédant à l'élimination de l'acide halogéné par application de la méthode 4k, le rapport molaire alcool de formule (VIII)/composé silicique de formule (VII) ou silane de formule (V) étant situé dans l'intervalle allant de 3 à 23.

10

12) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'étape (b) ou l'étape (a') est conduite en utilisant, comme alcool de formule (VIII) de départ, un réactif alcool consistant dans tout ou partie du mélange distillé à base d'alcool de formule (VIII) et d'acide halogéné issu de la réalisation de façon discontinue d'une opération précédente, avec addition complémentaire éventuelle d'alcool de formule (VIII) neuf.

15

20

13) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'étape (c) est réalisé en engageant des polysulfures métalliques de formule (X) anhydres qui sont préparés au préalable à partir d'un sulfure alcalin M_2S sous forme d'un sulfure hydraté, selon un processus qui consiste à enchaîner les phases opératoires (1) et (2) suivantes :

25

- phase (1), où on procède à une déshydratation du sulfure alcalin hydraté en appliquant la méthode appropriée qui permet d'éliminer l'eau de cristallisation tout en conservant le sulfure alcalin à l'état solide, pendant la durée de la phase de déshydratation ;
- phase (2), où on procède ensuite à la mise en contact d'une mole de sulfure alcalin déshydraté obtenu avec $n(x-1)$ moles de soufre élémentaire, en opérant à une température allant de 20°C à 120°C, éventuellement sous pression et éventuellement encore en présence d'un solvant organique

30

anhydre, le facteur n précité se situant dans l'intervalle allant de 0,8 à 1,2 et le symbole x étant tel que défini supra.

- 14) Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que, à propos de la
- 5 phase (1), comme protocole de déshydratation, on citera le séchage du sulfure alcalin hydraté en opérant sous un vide partiel allant de $1,33 \cdot 10^2 \text{ Pa}$ à $40 \cdot 10^2 \text{ Pa}$ et en portant le composé à sécher à une température allant, en début de séchage, de 70°C à 85°C , puis en élevant ensuite progressivement la température en cours de séchage de la zone allant de 70°C à 85°C jusqu'à atteindre la zone allant de
- 10 125°C à 135°C , en suivant un programme prévoyant une première montée en température de $+10^\circ\text{C}$ à $+15^\circ\text{C}$ au bout d'une première durée variant de 1 heure à 6 heures, suivie d'une seconde montée en température de $+20^\circ\text{C}$ à $+50^\circ\text{C}$ au bout d'une seconde durée variant de 1 heure à 4 heures.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/04204

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F7/18 C07F7/12 C07F7/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 156 052 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 21 November 2001 (2001-11-21) the whole document	1-14
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 08, 29 September 1995 (1995-09-29) & JP 07 126271 A (SHIN ETSU CHEM CO LTD), 16 May 1995 (1995-05-16) abstract	1-14

-/-



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26 March 2003	01/04/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-3040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Koessler, J-L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/04204

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>RYAN J W ET AL: "The Addition of Silicon Hydrides to olefinic Double Bonds Part V. The Addition to Allyl and Methallyl Chlorides"</p> <p>JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, vol. 82, 1960, pages 3601-3604, XP002210424</p> <p>ISSN: 0002-7863</p> <p>table I</p> <p>---</p>	1-14
Y	<p>URBANIAK ET AL: "Synthesis of Siloxyphosphines"</p> <p>SYNTHESIS AND REACTIVITY IN INORGANIC AND METALLORGANIC CHEMISTRY, MARCEL DEKKER INC. NEW YORK, US, vol. 18, no. 7, 1988, pages 695-703, XP001074278</p> <p>ISSN: 0094-5714</p> <p>cited in the application</p> <p>page 698</p> <p>---</p>	1-14
P,Y	<p>FR 2 823 215 A (MICHELIN SOC TECH)</p> <p>11 October 2002 (2002-10-11)</p> <p>Methode A p 21</p> <p>---</p>	1-14
Y	<p>US 5 859 275 A (MUENZENBERG JOERG ET AL)</p> <p>12 January 1999 (1999-01-12)</p> <p>the whole document</p> <p>---</p>	1-14
Y	<p>US 546 848 A (OSI SPECIALITIES INC)</p> <p>the whole document</p> <p>---</p>	1-14
Y	<p>US 5 177 236 A (SEILER CLAUS-DIETRICH ET AL) 5 January 1993 (1993-01-05)</p> <p>the whole document</p> <p>---</p>	1-14
Y	<p>US 5 405 985 A (PARKER DANE K ET AL)</p> <p>11 April 1995 (1995-04-11)</p> <p>the whole document</p> <p>---</p>	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 02/04204

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1156052	A	21-11-2001	JP 2001322993 A	20-11-2001
			EP 1156052 A2	21-11-2001
			US 2001053861 A1	20-12-2001
JP 07126271	A	16-05-1995	JP 2938731 B2	25-08-1999
FR 2823215	A	11-10-2002	FR 2823215 A1	11-10-2002
			WO 02083782 A1	24-10-2002
US 5859275	A	12-01-1999	DE 19651849 A1	18-06-1998
			CN 1185440 A , B	24-06-1998
			EP 0848006 A2	17-06-1998
			JP 10175981 A	30-06-1998
US 546848	A	NONE		
US 5177236	A	05-01-1993	DE 4119994 A1	24-12-1992
			AT 133674 T	15-02-1996
			DE 59205211 D1	14-03-1996
			EP 0519181 A1	23-12-1992
			ES 2083019 T3	01-04-1996
			JP 2804202 B2	24-09-1998
US 5405985	A	11-04-1995	JP 5194548 A	03-08-1993
			BR 9503062 A	27-02-1996
			DE 69528730 D1	12-12-2002
			EP 0694552 A2	31-01-1996
			JP 8053473 A	27-02-1996
			US 5468893 A	21-11-1995

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

 Demande internationale No
 PCT/FR 02/04204

 A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 CIB 7 C07F7/18 C07F7/12 C07F7/14

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 1 156 052 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 21 novembre 2001 (2001-11-21) le document en entier	1-14
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 08, 29 septembre 1995 (1995-09-29) & JP 07 126271 A (SHIN ETSU CHEM CO LTD), 16 mai 1995 (1995-05-16) abrégé	1-14

-/-

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 mars 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

01/04/2003

 Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2260 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Koessler, J-L

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>RYAN J W ET AL: "The Addition of Silicon Hydrides to olefinic Double Bonds Part V. The Addition to Allyl and Methallyl Chlorides"</p> <p>JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US,</p> <p>vol. 82, 1960, pages 3601-3604, XP002210424</p> <p>ISSN: 0002-7863</p> <p>tableau I</p> <p>---</p>	1-14
Y	<p>URBANIAK ET AL: "Synthesis of Siloxyphosphines"</p> <p>SYNTHESIS AND REACTIVITY IN INORGANIC AND METALLORGANIC CHEMISTRY, MARCEL DEKKER INC. NEW YORK, US,</p> <p>vol. 18, no. 7, 1988, pages 695-703, XP001074278</p> <p>ISSN: 0094-5714</p> <p>cité dans la demande</p> <p>page 698</p> <p>---</p>	1-14
P,Y	<p>FR 2 823 215 A (MICHELIN SOC TECH)</p> <p>11 octobre 2002 (2002-10-11)</p> <p>Methode A p 21</p> <p>---</p>	1-14
Y	<p>US 5 859 275 A (MUENZENBERG JOERG ET AL)</p> <p>12 janvier 1999 (1999-01-12)</p> <p>le document en entier</p> <p>---</p>	1-14
Y	<p>US 546 848 A (OSI SPECIALITIES INC)</p> <p>le document en entier</p> <p>---</p>	1-14
Y	<p>US 5 177 236 A (SEILER CLAUS-DIETRICH ET AL)</p> <p>5 janvier 1993 (1993-01-05)</p> <p>le document en entier</p> <p>---</p>	1-14
Y	<p>US 5 405 985 A (PARKER DANE K ET AL)</p> <p>11 avril 1995 (1995-04-11)</p> <p>le document en entier</p> <p>-----</p>	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

 Demande internationale No
 PCT/FR 02/04204

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1156052 A	21-11-2001	JP 2001322993 A	20-11-2001
		EP 1156052 A2	21-11-2001
		US 2001053861 A1	20-12-2001
JP 07126271 A	16-05-1995	JP 2938731 B2	25-08-1999
FR 2823215 A	11-10-2002	FR 2823215 A1	11-10-2002
		WO 02083782 A1	24-10-2002
US 5859275 A	12-01-1999	DE 19651849 A1	18-06-1998
		CN 1185440 A ,B	24-06-1998
		EP 0848006 A2	17-06-1998
		JP 10175981 A	30-06-1998
US 546848 A		AUCUN	
US 5177236 A	05-01-1993	DE 4119994 A1	24-12-1992
		AT 133674 T	15-02-1996
		DE 59205211 D1	14-03-1996
		EP 0519181 A1	23-12-1992
		ES 2083019 T3	01-04-1996
		JP 2804202 B2	24-09-1998
		JP 5194548 A	03-08-1993
US 5405985 A	11-04-1995	BR 9503062 A	27-02-1996
		DE 69528730 D1	12-12-2002
		EP 0694552 A2	31-01-1996
		JP 8053473 A	27-02-1996
		US 5468893 A	21-11-1995